

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-237242

(43)Date of publication of application : 27.08.2003

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G11B 7/004

G11B 7/24

(21)Application number : 2002-046065

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 22.02.2002

(72)Inventor : KOCHIYAMA AKIRA
ARAYA KATSUHISA

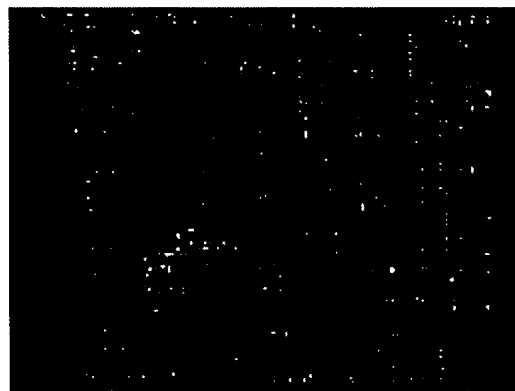
(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM AND METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical recording medium which allows recording and regeneration of information, for example, by light with a wavelength of 600 nm or less, and shows satisfactory image data recording/regeneration properties, and further, enables the recording of information to be performed in higher density.

SOLUTION: The optical recording medium has a substrate and a recording layer formed on the substrate and the recording layer contains a partial oxide of a transition metal. Image data are recorded/regenerated in the optical recording medium of the described constitution by light with a wavelength of 600 nm or less.

The partial oxide of the transition metal is a chemical compound which falls within the range where the oxygen content is smaller than a stoichiometric composition complying with an appropriate value/number to be credited to the transition metal. That is, the chemical component has the oxygen content of the partial oxide of the transition metal which is smaller than that of the stoichiometric composition complying with the appropriate value/number to be credited to the transition metal.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-237242

(P2003-237242A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
B 4 1 M 5/26		G 1 1 B 7/004	Z 2 H 1 1 1
G 1 1 B 7/004		7/24	5 1 1 5 D 0 2 9
7/24	5 1 1	B 4 1 M 5/26	X 5 D 0 9 0

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-46065(P2002-46065)

(22) 出願日 平成14年2月22日 (2002.2.22)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 河内山 彰

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 荒谷 勝久

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100110434

弁理士 佐藤 勝

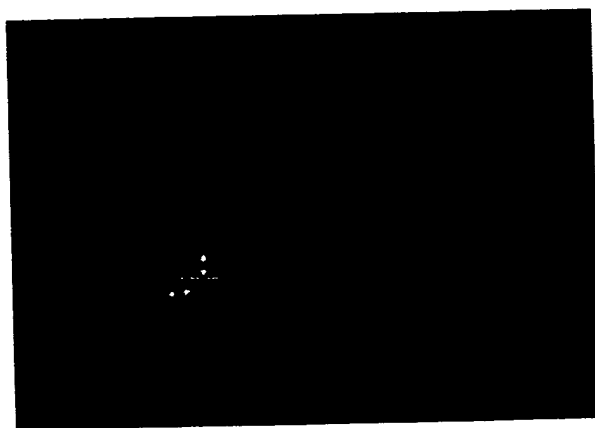
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体及び光記録方法

(57) 【要約】

【課題】 例えば波長600nm以下の光によって情報の記録及び再生が可能であり、且つ良好な記録再生特性を有する。また、より高密度で情報の記録を可能とする。

【解決手段】 基板と、当該基板上に形成された記録層とを有し、上記記録層は、遷移金属の不完全酸化物を記録材料として含有する。このような構成の光記録媒体に対して、波長600nm以下の光で記録再生を行う。ここでいう遷移金属の不完全酸化物とは、遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成より酸素含有量が少ない方向にずれた化合物のこと、すなわち遷移金属の不完全酸化物における酸素の含有量が、上記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さい化合物のことである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、当該基板上に形成された記録層とを有し、

上記記録層は、遷移金属の不完全酸化物を記録材料として含有することを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 上記遷移金属の不完全酸化物は、波長600nm以下の光によって光学定数又は形状の変化を生じること特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 上記遷移金属の不完全酸化物における酸素の含有量が、上記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さいことを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項4】 上記遷移金属は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Nb、Cu、Ni、Co、Mo、Ta、W、Zr、Ru、Agのうち少なくとも1つであることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項5】 上記遷移金属の不完全酸化物が3価の酸化物である場合、当該遷移金属の不完全酸化物を組成割合 $A_{1-x}O_x$ （ただし、Aは遷移金属である。）で表したとき、 $0.1 < x < 0.75$ であることを特徴とする請求項4記載の光記録媒体。

【請求項6】 上記遷移金属はMo又はWであることを特徴とする請求項5記載の光記録媒体。

【請求項7】 上記遷移金属の不完全酸化物にはさらに他の元素が添加されていることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項8】 上記他の元素は、遷移金属又はAlであることを特徴とする請求項7記載の光記録媒体。

【請求項9】 基板と遷移金属の不完全酸化物を記録材料として含有する記録層とを備える光記録媒体に対して、波長600nm以下の光で記録再生を行うことを特徴とする光記録方法。

【請求項10】 上記遷移金属の不完全酸化物における酸素の含有量が、上記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さいことを特徴とする請求項9記載の光記録方法。

【請求項11】 上記遷移金属は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Nb、Cu、Ni、Co、Mo、Ta、W、Zr、Ru、Agのうち少なくとも1つであることを特徴とする請求項9記載の光記録方法。

【請求項12】 上記遷移金属の不完全酸化物が3価の酸化物である場合、当該遷移金属の不完全酸化物を組成割合 $A_{1-x}O_x$ （ただし、Aは遷移金属である。）で表したとき、 $0.1 < x < 0.75$ であることを特徴とする請求項11記載の光記録方法。

【請求項13】 上記遷移金属はMo又はWであることを特徴とする請求項12記載の光記録方法。

【請求項14】 上記遷移金属の不完全酸化物にはさらに他の元素が添加されていることを特徴とする請求項9記載の光記録方法。

【請求項15】 上記他の元素は、遷移金属又はAlであることを特徴とする請求項14記載の光記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、記録層に無機材料を用いる光記録媒体及び光記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、例えば追記型コンパクトディスク（登録商標）（CD-R）等の1回限り情報の記録が可能な追記型光記録媒体が広く知られている。これらCD-Rは、射出成形等の手法でスタンプの凹凸パターンを基板に転写してビットを形成することにより情報を記録する従来のCD-ROMに比べて、少ない数量を手頃な価格でしかも迅速に複製することが可能である。このような利点を有することから、近年のパーソナルコンピュータ等の普及に伴って、CD-Rの需要は急激に増大している。

【0003】このような追記型光記録媒体の代表的な構造としては、透明な円盤状の基板上に有機色素系材料等からなる記録層と、金等の金属からなる反射層と、樹脂等からなる保護層とをこの順に積層したものが挙げられる。

【0004】そしてこの光ディスクへの情報の記録は、近赤外光のレーザ光（通常は波長780nm付近のレーザ光である。）を光ディスクに照射することにより行われ、色素記録層の照射部分がその光を吸収して局所的に発熱変形し、例えばビット等を生成することにより行われる。

【0005】一方、情報の再生は、通常、記録用のレーザ光と同じ波長のレーザ光を光ディスクに照射して、色素記録層が発熱変形した部位（記録部分）と変形していない部位（未記録部分）との反射率の違いを検出することにより行われる。

【0006】また、最近では、CD-Rよりも高密度の記録が可能な媒体として、追記型DVD、いわゆるDVD-Rと称される光ディスクが提案され、実用化されている。このDVD-Rは、通常、透明な円盤状の基板上に有機色素からなる記録層と、反射層と、保護層とをこの順に積層してなるディスクを2枚用意し、これらを記録層を内側にして貼り合わせてなる構造、又はこのディスクと同じ形状の円盤状保護基板とを貼り合わせてなる構造である。

【0007】DVD-Rに用いられる円盤状の基板には、記録時に照射されるレーザ光をトラッキングするための案内溝（ブレグループ）が、 $0.74\mu\text{m} \sim 0.8\mu\text{m}$ というCD-Rの案内溝の半分以下の狭い溝幅で形成されている。

【0008】このDVD-Rでは、情報の記録及び再生は、可視光領域のレーザ光（通常は630nm～680nmの範囲の波長のレーザ光）を光ディスクに照射する

ことにより行われており、このようなCD-Rより短い波長の光で記録を行うことにて、より高密度での記録が可能としている。

【0009】一般に、照射するレーザー光のビーム径が小さく絞られているほど、高密度の記録が可能であり、波長の短いレーザー光ほどビーム径を小さく絞ることができるとされている。すなわち、波長の短いレーザー光ほど高密度記録に有利である。

【0010】近年のレーザー技術の発展により、青色レーザー等の短波長レーザーも実用化されている。このため、従来の記録波長である780nm又は630nmよりもさらに短波長の光で高密度の記録を行うことが可能な新規な光情報記録システムの開発が進められている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のCD-RやDVD-Rに用いられる色素記録層は、従来のシステムで用いられる記録波長の光を吸収して発熱変形するように設計されたものであり、先に述べた波長600nm以下の記録光で大きな光学特性の変化を得ることが困難である。このため、これまでと異なる例えば波長600nm以下の記録再生用レーザーを用いる新規な光記録方法に適した、新規な光記録媒体の開発が必要とされている。

【0012】また、光記録媒体において望ましい記録再生特性を達成するためには様々な特性が要求されるが、特に光学的な特性として光反射率が重要である。しかしながら、従来の色素系材料を用いた記録層では、反射率が低いという問題がある。

【0013】そこで本発明はこのような従来の問題点を解決するために提案されたものであり、例えば波長600nm以下の光によって情報の記録及び再生が可能であり、且つ良好な記録再生特性を有する光記録媒体を提供することを目的とする。また、本発明の他の目的は、より高密度で情報の記録が可能な光記録方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために本発明者らが検討を重ねた結果、遷移金属酸化物の化学量論組成から僅かでも酸素含有量がずれるとこの酸化物の波長600nm以下の光に対する吸収が突然大きくなるとともに、光学特性が変化することを見出した。

【0015】本発明に係る光記録媒体は、このような知見に基づいて完成されたものであり、基板と、当該基板上に形成された記録層とを有し、上記記録層は、遷移金属の不完全酸化物を記録材料として含有することを特徴とする。

【0016】また、本発明に係る光記録方法は、基板と遷移金属の不完全酸化物を記録材料として含有する記録層とを備える光記録媒体に対して、波長600nm以下の光で記録再生を行うことを特徴とする。

【0017】ここでいう遷移金属の不完全酸化物とは、遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成より酸素含有量が少ない方向にずれた化合物のこと、すなわち遷移金属の不完全酸化物における酸素の含有量が、上記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さい化合物のことと定義する。

【0018】なお、複数種類の遷移金属を含む場合には、結晶構造のある1種の遷移金属原子の一部が他の遷移金属原子で置換されたものと考えられるが、これら複数種類の遷移金属がとりうる化学量論組成に対して酸素含有量が不足しているか否かで不完全酸化物かどうかを判断することとする。

【0019】本発明の光記録媒体の記録層に用いられる遷移金属の不完全酸化物は、波長600nm以下の光に対する吸収を示すとともに、この波長600nm以下の光が記録光として照射されることにより、記録部分と未記録部分とで反射率の差が充分となるような光学定数の変化及び／又は形状の変化が得られる。しかも、遷移金属の不完全酸化物は、有機系色素材料に比べて波長600nm以下の光に対して高い反射率を示す材料であり、より高感度な再生を可能とする。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用した光記録媒体及び光記録方法について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0021】本発明を適用した光ディスクは、基板とこの基板上に形成される記録層とを基本的な構成として有するものである。

【0022】本発明の記録層は、遷移金属の不完全酸化物を記録材料として含有する。ここで、遷移金属の不完全酸化物は、遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成より酸素含有量が少ない方向にずれた化合物のこと、すなわち遷移金属の不完全酸化物における酸素の含有量が、上記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さい化合物のことと定義する。

【0023】例えば、遷移金属の酸化物として化学式 $M_{1-x}O_x$ を例に挙げて説明する。化学式 $M_{1-x}O_x$ の酸化状態を組成割合 $M_{1-x}O_x$ に換算すると、 $x=0.75$ の場合が完全酸化物であるのに対して、 $0 < x < 0.75$ で表される場合に化学量論組成より酸素含有量が不足した不完全酸化物であるといえる。

【0024】また、遷移金属では1つの元素が価数の異なる酸化物を形成可能なものがあるが、この場合には、遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成より実際の酸素含有量が不足している場合を本発明の範囲内とする。例えば Mo は、先に述べた3価の酸化物(MoO_3)が最も安定であるが、その他に1価の酸化物(MoO)も存在し、この場合には組成割合 $M_{1-x}O_x$ に換算すると、 $0 < x < 0.5$ の範囲内であるとき化学量論組成より酸素含有量が不足した不完全酸化物である

といえる。なお、遷移金属酸化物の価数は、市販の分析装置で分析可能である。

【0025】このような遷移金属の不完全酸化物は、波長600nm以下で低い反射率を示す有機系色素材料とは異なり、未記録状態で金属光沢を呈しており、波長600nm以下の光に対して吸収を示す、すなわち高い反射率を示すものである。そして、遷移金属の不完全酸化物は、波長600nm以下の所定パワーの記録光を照射されることで光学定数の変化及び／又は形状の変化を生じ、記録部分における吸収率が低下する。言い換えると、記録部分で反射率が低下して、見かけ上透明となる。このように、記録部分と未記録部分とで光学特性に差が生じるので、遷移金属の不完全酸化物を例えば追記型の光記録材料として利用可能なのである。

【0026】波長600nm以下の光を照射されることで遷移金属の不完全酸化物の光学特性が変化する理由は定かではないが、記録部分における酸素含有量の増加や、記録部分における結晶相の変化が生じているためであると考えられる。

【0027】また、遷移金属の不完全酸化物は、分子のサイズが小さいために記録部分と未記録部分との境界が明瞭なものとなる。

【0028】具体的な遷移金属としては、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Nb、Cu、Ni、Co、Mo、Ta、W、Zr、Ru、Ag等が挙げられる。この中でも、Mo、W、Cr、Fe、Nbを用いることが好ましく、波長600nm以下の光の照射による光学的变化が大きいといった見地から特にMo、Wを用いることが好ましい。

【0029】なお、遷移金属の不完全酸化物としては、1種の遷移金属の不完全酸化物の他に、第2の遷移金属を添加したもの、さらに複数種類の遷移金属を添加したもの、遷移金属以外の他の元素が添加されたもの等のいずれも、本発明の範囲に含めることにする。

【0030】添加される元素としては、上述した遷移金属、Al等のうち少なくとも1種を使用可能である。この場合、結晶構造のある1種の遷移金属原子の一部が他の遷移金属原子で置換されたものと考えられるが、これら複数種類の遷移金属がとりうる化学量論組成に対して酸素含有量が不足しているか否かで不完全酸化物かどうかを判断することとする。

【0031】遷移金属の不完全酸化物へ上述の元素を添加することにより、遷移金属の不完全酸化物の結晶粒が小さくなるので、記録部分と未記録部分との境界部がさらに明瞭となる。具体的には、遷移金属の不完全酸化物へ上述の元素を10原子%以上添加することでノイズ特性が改善し、20原子%以上添加することで良好な再生信号を得ることができる。ただし、遷移金属の不完全酸化物に占める添加元素の割合が高くなりすぎると、光学的な変化量が小さくなるので、記録媒体として充分なS

N比が得られない、変調度がとれない等の不都合が生じる。よって、その割合は50原子%以下であることが好ましい。

【0032】なお、基板としては、通常の光記録媒体に用いられる従来公知の材料を使用可能であり、例えばポリカーボネート、アクリル等のプラスチック類やガラス等が好適である。

【0033】次に、上述の光ディスクを作製する方法について説明する。

10 【0034】最初に、表面が十分に平滑とされた基板の上に、記録材料である遷移金属の不完全酸化物を均一に成膜し、記録層を形成する。記録層を形成する具体的な手法としては、例えば遷移金属の単体からなるスパッタターゲットを用いて、アルゴン及び酸素雰囲気中でスパッタリング法により成膜を行う方法が挙げられる。この場合には、真空雰囲気中の酸素ガス濃度を変えることにより、遷移金属の不完全酸化物の酸化度合いを制御できる。2種類以上の遷移金属を含む遷移金属の不完全酸化物をスパッタリング法により成膜する場合には、異なる種類のスパッタターゲット上で基板を常に回転させることにより複数種類の遷移金属を混合させる。混合割合は、それぞれのスパッタ投入パワーを変えることにより制御する。

20 【0035】また、先に述べた金属ターゲットを用いた酸素雰囲気中のスパッタリング法他、予め所望量の酸素を含有する遷移金属の不完全酸化物からなるターゲットを用いて通常のアルゴン雰囲気中でスパッタリングを行うことによっても、遷移金属の不完全酸化物からなる記録層を同様に成膜できる。

30 【0036】さらに、スパッタリング法他、蒸着法によっても遷移金属の不完全酸化物からなる記録層を容易に成膜可能である。

【0037】このような構成の光ディスクは、記録層において遷移金属の不完全酸化物を記録材料として用いているので、情報を記録する際には、波長600nm以下の所定照射パワー以上の記録光を照射してビット（記録部分）を形成することにより、ビットと未記録部分との光学特性に差を生じせしめる。

40 【0038】そして、ビットが記録された光ディスクに今度は波長600nm以下の再生光を照射すると、記録部分であるビットにおいては再生光が透過して低い反射率を示す一方、未記録部分においては遷移金属の不完全酸化物本来の光学特性が維持されているので十分な反射率が得られる。この光の反射率の違いを検出することにより、情報信号の再生が可能となるのである。

50 【0039】このように、遷移金属の不完全酸化物を記録層に用いた光記録媒体は、波長600nm以下の短波長の光を記録再生に用いることが可能となり、且つ良好な記録再生特性が得られる。したがって、さらなる高密度記録を実現する新たな光記録方法を提供することが可

能となる。

【0040】なお、本発明は、基板と記録層とを備える光記録媒体であれば詳しい構造には特に限定されない。例えば、基板と記録層とさらに保護層とをこの順に備えても良く、記録層上に反射率を補うための反射層が設けられていても良い。また、記録層の上面及び／又は下面に記録再生特性を調整するための中間層を追加しても良い。また、少なくとも基板と記録層とを備えるディスクを2枚貼り合わせて2層構造とすることや、このディスクと同じ形状の円盤状保護基板とを貼り合わせてなる構造や、さらに多層化することも可能である。また、本発明は、基板側からレーザ光を入射して記録再生を行う構造に限定されず、記録層上に形成された薄い保護層を光透過層とする構造であってもよい。

【0041】

【実施例】本発明の効果を確認すべく実際に光ディスクを作製し、記録及び再生を行った。

【0042】先ず、十分に平滑化された光ディスク基板上に、スパッタリング法によりWの不完全酸化物からなる記録層を均一に成膜することにより、光ディスクを得た。このとき、Wの単体からなるスパッタターゲットを用い、アルゴンと酸素との混合雰囲気中でスパッタリングを行い、酸素ガス濃度を変えてWの不完全酸化物の酸化度合いを制御した。

【0043】次に、得られた光ディスクを、波長405nmのGaNレーザダイオードを光源に用いた光ディスク記録再生装置にセットし、記録層に非可逆的变化を生じせしめる以上の照射パワーの記録光を照射し、ビットを形成した。なお、記録時には、記録光の記録パワー又はパルス幅を変えることにより、異なる大きさのビットを形成した。

【0044】記録後の光ディスクの表面を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope:SEM)にて観察したところ、図1に示すように、明瞭なビットパターンが形成されていることを確認した。また、図1から、記録後のビットの幅及び長さは、記録光源のパワー及びパルス幅によって変化することがわかった。例えば、記録パワーを低くすることにより、短く且つ狭いビットの形

成が可能である。具体的には、図1中、最も左の列に形成されたビットは、幅及び長さがいずれも0.25μmであり、従来の光ディスクのビット幅に比べて微細なものとなる。

【0045】また、得られた光ディスクに対して、記録時と同じ波長の再生光を照射したところ、ビットに対応した再生信号が得られることを確認した。

【0046】以上の結果より、遷移金属の不完全酸化物からなる記録層と波長600nm以下の光とを組み合わせることで記録再生が可能であるとわかった。また、光記録媒体の記録材料としてWの不完全酸化物を用いることで、いわゆるDVD-R等の既存の追記型光ディスクを上回る極めて微細なビットの形成が可能となり、記録密度のさらなる向上が可能であることがわかった。

【0047】なお、上述のWを用いた場合と同様に、Mo、Cr、Fe、及びNbの不完全酸化物についてそれぞれ実際に光ディスクを作製し、記録及び再生を行ったところ、いずれの材料においても波長600nm以下の光と組み合わせることで記録再生可能であること、及び従来のDVDのビットよりさらに微細なビットが得られることを確認した。これらの中でも、特にWの不完全酸化物及びMoの不完全酸化物を記録層に用いた光ディスクでは、記録光の照射による光学特性の変化が著しく、良好な記録再生特性が得られた。

【0048】

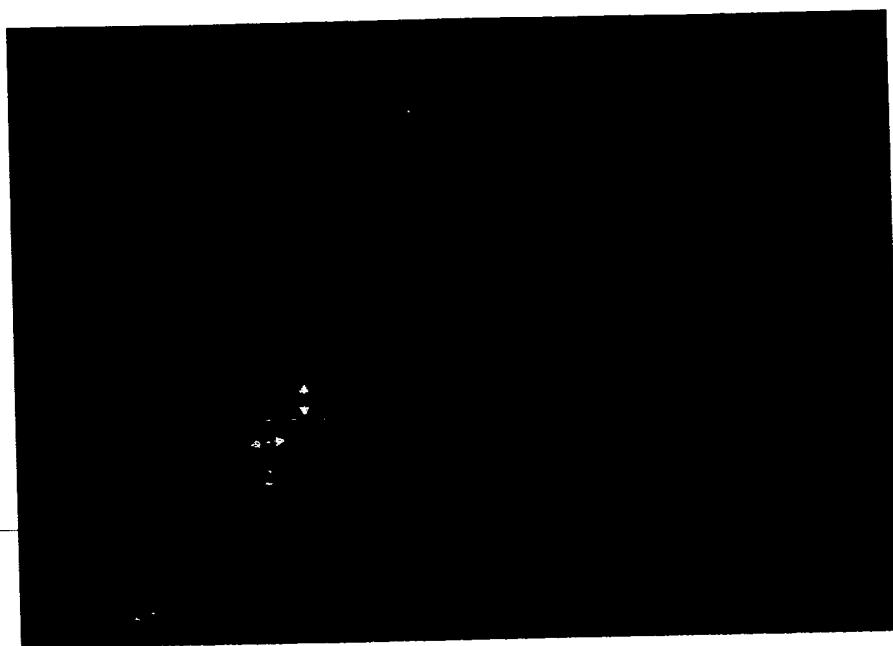
【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、記録材料として遷移金属の不完全酸化物を用いることにより、波長600nm以下の光で記録及び再生が可能であり、且つ良好な記録再生特性を有する光記録媒体を提供することができる。

【0049】また、本発明の光記録媒体を用いることで、波長600nm以下の短波長の光を記録再生に用いることが可能となり、且つ良好な記録再生特性が得られるので、さらなる高密度記録を実現する新たな光記録方法を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】記録材料としてWの不完全酸化物を用いた光ディスクを、SEMにて観察した写真である。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA21 EA25 EA33
EA48 FB04 FB08 FB16 FB17
FB21 FB23 FB25 FB30
5D029 JA01 JB28 JB47
5D090 AA01 BB03 BB17 CC01 CC04
DD01 EE01 EE11 FF11 KK06

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.